

14476

TITEL:

5

Verfahren und Vorrichtung
zur Magnetresonanz-Spektroskopie

BESCHREIBUNG

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur spektroskopischen Untersuchung einer Probe auf der Grundlage von Magnetresonanz (MR). Bevorzugtes Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Spektroskopie durch Beobachten der kernmagnetischen Resonanz (NMR, Nuclear Magnetic Resonance).

15

Die kernmagnetische Resonanz ist eine der wichtigsten physikalischen Methoden zur Strukturuntersuchung von Molekülen bis hin zu makroskopischen Objekten. Bei den bekannten Verfahren zur NMR-Spektroskopie werden die zu untersuchenden Materialien (Proben) in ein statisches Magnetfeld eingebracht, im Folgenden als "Hauptfeld" bezeichnet, das die Kerne der verschiedenen Atome entlang des Feldes polarisiert. Das heißt, die "Spins" der Atomkerne werden hinsichtlich ihrer Drehimpulsachse longitudinal zur Richtung "z" des Hauptfeldes ausgerichtet. In einfachen Experimenten wird gewöhnlich die so entstandene "longitudinale" Magnetisierung einer bestimmten Kernsorte durch einen kurzen elektromagnetischen Hochfrequenzimpuls (HF-Anregungsimpuls) um einen sogenannten "Flipwinkel" gekippt, der vom Betrag der einwirkenden HF-Energie abhängt. Infolge der sich dadurch ergebenden Präzession der Spins rotiert die Magnetisierung um die Achse des statischen Magnetfeldes, so dass sich eine als "transversale" Magnetisierung bezeichnete Komponente M_{xy} ergibt, die in einer "xy"-Ebene rotiert, welche orthogonal zur z-Richtung liegt. Das Verhältnis dieser Rotationsfrequenz zur Magnetfeldstärke am Kernort, das "gyromagnetische Verhältnis" γ ,

30
35

ist eine kernspezifische Naturkonstante.

Nachgewiesen werden kann dieser Effekt durch die in einer Probenspule, die das zu untersuchende Material umschließt, induzierte Spannung. Diese Spannung ist meist ein Gemisch aus verschiedenen Frequenzen, bestimmt durch die Magnetfeldstärke und die angeregten Kernsorten, und klingt aufgrund diverser Relaxationserscheinungen (Zerfall der Anregung und Dephasierung der Spins) allmählich ab. Aus der Zeitfunktion dieser Spannung, dem "NMR Signal", kann man wertvolle Strukturinformationen ableiten:

- (1) Die maximale Amplitude dieser Spannung, die "Intensität des NMR-Signals", ist proportional zur Anzahl der resonanten Atomkerne (sie ist auch durch das angelegte Feld bestimmt, da die Kernpolarisation sowie die Rotationsfrequenz mit der Feldstärke wachsen, und mithin die in der Spule induzierte Spannung).
- (2) Die Frequenzen des Signals, die umso genauer bestimmt werden können, desto länger ein Signal vorhanden ist, hängen genau linear von dem "lokalen" Magnetfeld ab, das von den Kernen empfunden wird. Dieses lokale Feld weicht typisch vom außen angelegten Feld aufgrund der elektronischen Umgebung der Kerne ab (sogenannte "NMR Verschiebung oder Shift"), woraus Strukturinformationen abgeleitet werden können.
- (3) Der Zerfall des Signals enthält Informationen über zeitabhängige lokale Felder.

Aus den drei genannten wesentlichen Eigenschaften des NMR-Signals kann man bereits ableiten, dass das magnetische Hauptfeld genau bekannt sein muss, um verlässliche strukturelle Informationen gewinnen zu können. Auch ersieht man, dass ein starkes Feld ein großes Signal verursacht und damit die Empfindlichkeit der Methode steigert. Hinzu kommt, dass die Frequenzunterschiede zwischen Kernen mit ähnlicher elektronischer Umgebung mit dem Feld wachsen. Dies bedingt den gewünschten erhöhten Auflösungsgewinn bei hohen Magnetfeldern.

Wie bereits im Punkt (2) angedeutet worden ist, verändert die elektronische Umgebung der Atomkerne das von den Kernen tatsächlich gespürte Magnetfeld. In vielen Fällen beeinflusst
5 das Magnetfeld die elektronischen Eigenschaften nur wenig, so dass die beobachteten Verschiebungseffekte proportional zum Feld sind. In sehr hohen Feldern ist dies nicht mehr der Fall und es kann zu plötzlichen, drastischen elektronischen Zustandsänderungen kommen. Es eröffnet sich dann die Möglich-
10 keit, die elektronischen Eigenschaften von Materialien als Funktion des Feldes zu studieren. Mit der modernen Materialwissenschaft hat sich deshalb in den vergangenen Jahren der Zweig der Hochfeldphysik stark entwickelt. Neuartige elektronische Zustände konnten analysiert werden, die die Material-
15 eigenschaften im Feld bestimmen und zu interessanten Anwendungen führen.

Aus Vorstehendem wird offensichtlich, dass hohe, statische Magnetfelder vorteilhaft sind. In der Tat haben NMR-Anwendungen in der Vergangenheit von der Entwicklung statischer Magnete mit hohen Feldern profitiert. Ursprünglich wurden zur Erzeugung des Hauptfeldes Kupferspulen mit Eisenjoch verwendet. Die damit erreichbaren maximalen Feldstärken waren auf wenige Tesla (T) beschränkt. Außerdem ist die erforderliche
25 Temperierung großer Eisenmassen problematisch. Dies gilt gleichermaßen auch für Permanentmagnete und limitiert demzufolge auch die alternative Verwendung solcher Magnete zur Erzeugung des Hauptfeldes. Supraleitende Magnete, die nach und nach normalleitende Spulen mit Eisenjoch ablösten, verwenden einfache Luftspulen aus supraleitendem Draht, der
30 große Ströme praktisch verlustlos über viele Jahre hinweg fließen lässt. Damit konnten starke, stabile statischen Magnetfelder erzeugt werden. Der Nachteil dieser Magnete ist, dass sie ununterbrochen mit flüssigem Helium (und Stickstoff)
35 bei den für das Zustandekommen der Supraleitung hinreichend tiefen Temperaturen gehalten werden müssen. Die erforderliche Kühlleistung ist im Wesentlichen durch den Wärmefluss vom

Äußeren des Magneten nach innen gegeben und nicht etwa durch Wärmeentwicklung im Magneten selbst. Obgleich große Fortschritte bei der Konstruktion der Kryostaten die Verluste heute gering halten, sind die Kosten insbesondere für Helium und die Probleme im sicheren Umgang mit tiefkalten Flüssigkeiten erheblich.

Die mit supraleitenden Magnetspulen erreichbaren maximalen Feldstärken konnten aufgrund technologischer Verbesserungen während der letzten 40 Jahre ständig gesteigert werden. Allerdings wird heute ersichtlich, dass mit etwa 20 T eine unüberwindbare Grenze erreicht worden ist. Es sind derzeit keine supraleitenden Materialien in Sicht, die es gestatten, das Magnetfeld wesentlich darüber hinaus zu erhöhen (Magnetfelder wirken prinzipiell der Supraleitung entgegen, so dass sie schließlich zusammenbricht). Aus diesem Grund ist man in den letzten Jahren vermehrt zu resistiven Magnetspulen zurückgekehrt. Sie basieren auf normalleitendem Draht und sind damit dieser Grenze nicht unterworfen. Allerdings haben resistive Magnete andere entscheidende Nachteile, die letztlich die Einführung von Supraleitungsmagneten bedingten. Der wesentlichste Nachteil ist durch die auftretenden elektrischen Verluste bedingt. Sie führen zum Erhitzen der Spule, die deshalb ständig gekühlt werden muss. Dies macht die Magnete unter anderem voluminös, erfordert folglich noch größere Energien, und damit steigen wiederum die Verluste (die Feldenergie ist proportional zum Volumen des Magneten und zum Quadrat der Feldstärke; bei vorgegebener Energie sinkt damit die Feldstärke, wenn das Volumen vergrößert wird).

Von Bedeutung für die Konstruktion statischer Magnete sind ebenso die mechanische Festigkeit, die Leitfähigkeit und die spezifische Wärme des Spulenmaterials. Mit typischen Designs (Bitter-Magneten) scheint die maximal erreichbare Feldstärke ca. 33 T nicht überschreitbar. Kombiniert man eine supraleitende Magnetspule mit einer resistiven, so kann man die maximale Feldstärke nochmals um etwa 10 T erhöhen (die re-

sistive Spule befindet sich in der supraleitenden Spule, damit die kritische Feldstärke des letzteren nicht überschritten wird). Solche Anlagen sind sehr teuer in der Anschaffung, und die resistiven Spulen erfordern zusätzlich hohe Kosten bei der Unterhaltung (Energieverbrauch, Kühlwasserverbrauch).

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Magnetresonanz-Spektroskopie anzugeben, bei welchem mit magnetischen Hauptfeldern hoher Feldstärke gearbeitet werden kann und das dennoch mit einer wenig aufwändigen und räumlich kompakten Apparatur realisiert werden kann. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Apparatur zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

Gemäß der Erfindung ist ein Verfahren zur Untersuchung einer Probe mittels Magnetresonanz-Spektroskopie gekennzeichnet durch die Durchführung eines Nutzexperimentes mit folgenden Schritten:

in einem das Volumen der Probe enthaltenden Messraum wird unter Verwendung einer den Messraum umschließenden Hauptfeldspule ein im wesentlichen homogenes magnetisches Hauptfeld erzeugt, das die atomaren Spins der Probe longitudinal zu den Feldlinien ausrichtet und einen Amplitudenverlauf in Form mindestens eines Impulses hat, der innerhalb eines definierten Zeitfensters einer definierten Zeitfunktion folgt;

ab einem Zeitpunkt vor oder zu Beginn des definierten Zeitfensters wird die Probe einem hochfrequenten elektromagnetischen Anregungsimpuls ausgesetzt, dessen Frequenzband, Amplitude und Dauer so gewählt sind, dass innerhalb des Zeitfensters ein Magnetresonanz-Signal erscheint;

der zeitliche Verlauf des Magnetresonanz-Signals wird gemessen, und dessen Spektrum wird analysiert.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine normalleitende (also resistive) Spule zur Erzeugung einer sehr hohen Feld-

- stärke des Hauptfeldes verwendet werden. Da die Spulenerhitzung bei gepulstem Betrieb im zeitlichen Mittel sehr gering sein kann, gilt das gleiche für die entstehende Wärme. Sie muss dann nicht zwingend während des Feldimpulses abgeleitet werden. Folglich kann man mit sehr kleinen Spulen arbeiten, die selbst bei geringen Energien hohe Magnetfelder erreichen. Je kürzer die Pulsdauer, desto größer kann die maximale Feldstärke sein (heute erreicht man mehrere hundert Tesla während der Dauer einer Mikrosekunde). Begrenzt werden die Felder durch die mechanische Festigkeit der Spule und die dennoch auftretende Erwärmung. Natürlich ist die angestrebte Dauer des Feldpulses auch durch die gewünschten Experimente bestimmt.
- 15 Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Untersuchung einer Probe mittels Magnetresonanz-Spektroskopie enthält:
- eine Hauptfeldspule zur Erzeugung eines im Wesentlichen homogenen magnetischen Hauptfeldes in einem Messraum;
 - einen Probenhalter zum Halten der Probe im Messraum;
 - 20 einen Stromimpulsgenerator zum Beaufschlagen der Hauptfeldspule mit einem Stromimpuls, um im Messraum mindestens einen Hauptfeldimpuls zu erzeugen, der atomare Spins der gehaltenen Probe longitudinal zu den Feldlinien ausrichten kann und innerhalb eines definierten Zeitfensters einer definierten Zeitfunktion folgt;
 - eine den Ort der Probe umschließende Probenspule;
 - einen HF-Generator zur Beaufschlagung der Probenspule mit einem elektromagnetischen HF-Schwingungsimpuls, dessen Frequenzband, Amplitude und Dauer so einstellbar sind, dass
 - 30 innerhalb des definierten Zeitfensters ein Magnetresonanz-Signal aus der Probe in der Probenspule induziert wird;
 - eine Detektionseinrichtung zur Detektion des induzierten Magnetresonanz-Signals;
 - eine Steuereinrichtung, die programmierbar ist, um den
 - 35 Stromimpuls auszulösen, den HF-Impuls auszulösen und für die Dauer des definierten Zeitfensters die Detektionseinrichtung mit der Probenspule zu verbinden.

- Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein Probenkopf, der zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren oder in der erfindungsgemäßen Vorrichtung angepasst ist, indem er die
- 5 Probenspule enthält in mechanisch starrer Verbindung mit einem Gefäß zur Aufnahme der Probe und in mechanisch starrer Verbindung mit einem elektrischen Verbinder zum Anschluss an eine HF-Zuleitung.
- 10 Es ist an sich bekannt, starke Magnetfelder für die Untersuchung von Materialien durch gepulsten Betrieb von Feldspulen zu erzeugen. Mit solchen Anlagen, deren Entwicklung in den letzten 10 Jahren forciert worden ist, erreicht man heute
- 15 Felder bis zu 80 T, bei einer Impulsdauer von etwa 5 bis 100 ms. Entsprechende Anlagen wurden bisher aber nur zur Untersuchung der Leitfähigkeit und der Magnetisierung von Materialien verwendet. Eine Verwendung gepulster Magnetfelder zur Magnetresonanz-Spektroskopie wurde bisher nicht nahegelegt.
- 20 Das Prinzip der Erfindung und vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung werden nachstehend anhand von Zeichnungen näher erläutert.
- 25 Fig. 1 zeigt schematisch eine Mess-Station für NMR-Spektroskopie;
- Fig. 2 zeigen Diagramme von Funktionen bei einem Betrieb der Mess-Station gemäß dem Stand der Technik;
- Fig. 3 zeigt schematisch die Mess-Station nach Fig. 1 in
- 30 Verbindung einer Einrichtung zur Erzeugung eines impulsförmigen Hauptfeldes;
- Fig. 4 zeigt den zeitlichen Verlauf Magnetfeldstärke bei einem erfindungsgemäßen Betrieb der Mess-Station;
- Fig. 5 zeigt ein Ausführungsbeispiel einer Einrichtung zur
- 35 Erzeugung eines Hauptfeldimpulses, der einen vorpolarisierenden Teil enthält;
- Fig. 6 zeigt die mit der Einrichtung nach Fig. 5 erzeugte

Form des Magnetfeldimpulses;

Fig. 7 zeigt in Blockform den Aufbau eines Gesamtsystems zur Durchführung erfindungsgemäßer NMR-Spektroskopie;

5 Fig. 8 zeigt eine vorteilhafte Ausführungsform eines Probenkopfes für erfindungsgemäße NMR-Spektroskopie.

Die in Fig. 1 gezeigte Mess-Station 10 weist eine Spule 1 auf, die aus resistiv leitendem Material (z.B. Kupfer) besteht und bei Beschickung mit einem Spulenstrom I ein magnetisches Feld erzeugt. Im Inneren der Spule existiert ein Bereich, worin das erzeugte Magnetfeld maximal und homogen ist. Das Feld innerhalb dieses Bereichs sei als Hauptfeld bezeichnet, mit der "Hauptfeldstärke" B_0 , die eine monotone
15 Funktion von I ist. Die Feldlinien des Hauptfeldes laufen in einer Raumrichtung "z" parallel zur Achse der Hauptfeldspule 1.

Die zu untersuchende Probe 2 wird mittels einer geeigneten Halterung (in Fig. 1 nicht dargestellt) innerhalb des Bereiches homogener Hauptfeldstärke B_0 gehalten, und zwar im Wirkungsbereich einer Probenspule 3. Dieser Bereich sei hier als "Messraum" bezeichnet. Zur Durchführung der Untersuchung wird ein Experiment gestartet, indem ein Impuls einer hochfrequenten Spannung U_{HF} an die Probenspule 3 gelegt wird. Die Mit-
25 tenfrequenz und die Bandbreite dieses Impulses werden so gewählt, dass die Spins desjenigen chemischen Elementes (Kernsorte oder Spinsorte) in der Probe, dessen Vorhandensein analysiert werden soll, zu NMR angeregt werden. Die Mitten-
30 frequenz f_c wird vorzugsweise auf den Wert

$$f_c = \gamma_s * B_0$$

eingestellt, wobei γ_s das gyromagnetische Verhältnis des zu
35 analysierenden chemischen Elementes ist (das Symbol * steht für Multiplikation). Die Bandbreite wird so eingestellt, dass auch solche Spins dieses Elementes, deren NMR infolge moleku-

larer Bindungen verschoben ist, angeregt werden.

Nach Beendigung des HF-Anregungsimpulses wird die Spannung gemessen, die durch Zerfall der Anregung in der Probenspule 3 induziert wird. Diese Spannung besteht aus einem Schwingungssignal mit exponentiell abklingender Hüllkurve, dem sogenannten FID-Signal (Free Induction Decay). Das FID-Signal wird detektiert und einer Fourier-Transformation unterworfen, um seine spektrale Zusammensetzung zu analysieren.

10

Die Probenspule 3 bildet demnach eine Sende-Empfangs-Antenne für elektromagnetische HF-Schwingungen. Zur Optimierung des Wirkungsgrades muss diese Antenne auf f_c abgestimmt sein. Das heißt, die Induktivität L_M der Probenspule 3 einschließlich ihrer Zuleitungen und die Kapazität C_M , die sich zusammensetzt aus der Streukapazität der Probenspule 3 und den Kapazitäten der Zuleitungen, sollten die Bedingung

$$\frac{1}{\sqrt{L_M * C_M}} = 2\pi f_c \quad \text{Gl(1)}$$

20

erfüllen. In der Fig. 1 ist die Kapazität C_M durch den eingezeichneten Kondensator 4 symbolisiert.

Die Fig. 2 veranschaulicht den Betrieb der Mess-Station 10 entsprechend den herkömmlichen Verfahren zur NMR-Spektroskopie. Hierbei wird ein zeitlich konstanter Strom I an die Hauptfeldspule 1 gelegt, so dass das Hauptfeld im Messraum eine zeitlich konstante Feldstärke B_0 hat, wie im Diagramm (a) der Fig. 2 gezeigt. Nach Beaufschlagung der Probenspule 3 mit einem HF-Anregungsimpuls, der die Mittenfrequenz

30

$$f_c = f_S = \gamma_S * B_0 \quad \text{Gl(2)}$$

und vorzugsweise einen Flipwinkel α von 90° hat, erscheint das FID-Signal $S(t)$, entsprechend dem Zeitdiagramm (b) in Fig. 2. Das durch Fourier-Transformation gewonnene Spektrum des FID-Signals, im Diagramm (c) der Fig. 2 dargestellt, hat

- einen ausgeprägten "Peak" bei oder nahe der Frequenz f_s , wenn die Probe 2 einen merklichen Anteil der Kernsorte enthält, deren gyromagnetisches Verhältnis gleich γ_s ist. Die Fläche dieses Peak (Integral der Amplitude über die Frequenz) gibt
- 5 Aufschluss über die Menge dieser Kernsorte in der Probe, und die genaue Lage des Peak auf der Frequenzachse kann Aufschluss über Verschiebungseffekte wie z.B. der chemischen Verschiebung geben.
- 10 In der Praxis wird das FID-Signal $S(t)$, sofern es in einem hohen Frequenzband liegt, vorzugsweise in ein niedrigeres Frequenzband umgesetzt, bevor die Fourier-Transformation erfolgt. Dies geschieht durch Mischung mit einer Trägerwelle geeigneter Frequenz F und Bandpassfilterung des unteren Seitenbandes des Mischungsproduktes. Eine solche Umsetzung ist
- 15 vorteilhaft, weil dann weniger hohe Anforderungen an die Abtastgeschwindigkeit bei der Detektion des NMR-Signals und an die Arbeitgeschwindigkeit des Fourier-Transformationsrechners gestellt werden. Die Frequenzachse der so gewonnenen
- 20 Spektralfunktion ist dann auf $F-f$ skaliert.

- Wie weiter oben erwähnt, ist die vorliegende Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass das magnetische Hauptfeld B_0 nicht mit einer konstanten Feldstärke sondern in Form eines flüchtigen Impulses erzeugt wird, dessen Amplitude weit über die
- 25 Höhe der bisher erzielbaren maximalen konstanten Feldstärken (etwa 20 T) hinausgehen kann. Vorzugsweise wird der Hauptfeldimpuls mit zeitlich kurzer Dauer erzeugt, so dass trotz einer hohen Amplitude von z.B. 60 T die zur Betreibung der
- 30 gepulsten resistiven Hauptfeldspule notwendige Energie im Zeitmittel relativ gering ist (weit geringer als 5 kW) und vor jeder Impulserzeugung in geeigneter Form gespeichert werden kann. Die zur kurzfristigen Erzeugung der Feldenergie notwendige Leistung steht dann abrufbereit lokal zur Verfügung und erfordert nicht unbedingt einen aufwendigen Netz-
- 35 anschluss hoher Leistung während des Nutzexperimentes. Die Speicherung kann in Form von elektrischer Energie (Kondensa-

toren, Batterie), mechanischer Energie (Rotor-Generator), oder magnetischer Energie (magnetische Materialien) erfolgen.

Die Fig. 3 zeigt einen Stromimpulsgenerator 20 zum Betreiben
5 der Mess-Station 10 nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Der Generator 20 enthält einen Energiespeicher, vorzugsweise einen kapazitiven Speicher in Form einer Kondensatorbatterie 21. Über einen Schalter 22 ist die Hauptfeldspule 1 mit dem Energiespeicher 21 verbindbar. Bei geöffnetem (also nicht-
10 leitendem) Schalter 22 wird die Kondensatorbatterie aus einer (nicht gezeigten) Versorgungsquelle aufgeladen und dann, zu einem Zeitpunkt t_1 , durch Schließen des Schalters 22 mit der Hauptfeldspule 1 elektrisch verbunden. Kondensatorbatterie 21 und Spule 1 bilden nun einen Schwingkreis, und der Strom in
15 der Spule beginnt eine im Wesentlichen sinusförmige Schwingung.

In entsprechender Weise steigt die Hauptfeldstärke B_0 sinus-
ähnlich an, wie Diagramm der Fig. 4 gezeigt. Zu einem Zeit-
20 punkt t_a nahe dem Maximum der Zeitfunktion $B_0(t)$ des Hauptfeldes, also nahe dem Scheitel des B_0 -Impulses, wird der HF-Anregungsimpuls α an die Probenspule 3 gelegt, so dass in der Probenspule ein FID-Signal $S(t)$ induziert wird (ähnlich wie im Diagramm (b) der Fig. 2 gezeigt). Während eines Messfens-
25 ters τ wird das FID-Signal mit einer Samplingfrequenz abgetastet, deren Höhe entsprechend der gewünschten Auflösung gewählt wird. Aus den Abtastwerten wird durch digitale Fourier-Transformation das Spektrum des FID-Signals ermittelt.

30 In der Fig. 4 ist als Ausführungsform des Verfahrens gezeigt, dass der Zeitpunkt t_a und das Messfenster τ später als der Zeitpunkt t_m des Impulsmaximums liegen. In anderen Ausführungsformen kann t_a koinzident mit t_m oder noch früher liegen, und das Messfenster τ kann den Zeitpunkt t_m überstreichen oder vor dem Zeitpunkt t_m enden. Die Breite τ des Mess-
35 fensters τ ist in Fig. 4 nicht maßstäblich gezeichnet. Dieses Fenster kann sehr schmal gegenüber der Halbwertbreite des

Hauptfeldimpulses sein. Besagte Halbwertbreite kann in der Größenordnung von z.B. 10 bis 1000 Millisekunden liegen, während das Messfenster τ z.B. etwa 10 Mikrosekunden bis 100 Millisekunden breit sein kann. Die Dauer des HF-Impulses kann
5 demgegenüber noch kürzer sein (z.B. etwa 0.1 bis 10 Mikrosekunden).

Zu einem Zeitpunkt t_2 , der nach dem Ende des Messfensters τ liegt, wird vorzugsweise ein paralleler ohmscher Verlustwiderstand 23 hinzugeschaltet, durch Schließen eines weiteren
10 Schalters 24, damit die gesamte zuvor gespeicherte Energie nicht allein in der Spule 1 verbraucht wird und diese nicht übermäßig aufheizt. Die Schalter 22 und 24 sind vorzugsweise optisch gesteuerte Schaltelemente wie z.B. Fotothyristoren.
15 Der Zeitpunkt t_2 und der Widerstandswert des Verlustwiderstandes 23 sind vorzugsweise so gewählt, dass die Hauptfeldstärke B_0 nach dem Maximum aperiodisch absinkt, wie im Diagramm der Fig. 4 gezeigt. Durch geeignetes Kombinieren von
20 z.B. verschiedenen Kondensatoren im Energiespeicher 20 oder sogar einer aktiven Steuerung kann man die Impulsform, also die Zeitfunktion $B_0(t)$ des Hauptfeldimpulses, beeinflussen.

In einer alternativen Ausführungsform kann die Einschaltung eines Verlustwiderstandes so weit verzögert werden (oder ent-
25 fallen), um auch die zweite Halbwelle der begonnenen Sinusschwingung erscheinen zu lassen (oder noch mehr Halbwellen), so dass ein zweiter Impuls umgekehrter Polarität erscheint (oder mehr Impulse abwechselnder Polarität). In diesem Fall kann bei jedem Impuls, vorzugsweise nahe dem jeweiligen
30 Scheitelwert, ein Messfenster definiert werden, um mehrere Magnetresonanz-Signale hintereinander anzuregen und zu messen.

Eine erfolgreiche Durchführung des Experimentes mit aussagekräftigem FID-Signal gelingt, wenn folgende Parameter hinreichend bekannt sind:

- (i) der Bereich von γ -Werten (gyromagnetische Verhält-

nisse), über welchen die Eigenschaften der Probe analysiert werden sollen;

- (ii) die Zeitfunktion $B_0(t)$ der Hauptfeldstärke im Zeitfenster τ ab dem Zeitpunkt t_a des HF-Impulses bis zum Ende t_b der Detektion des FID-Signals.

Wenn die Hauptfeldstärke $B_{0(t_a)}$ zum Zeitpunkt t_a des HF-Impulses α bekannt ist, kann die Mittenfrequenz f_c des HF-Impulses gemäß der obigen Gleichung Gl(2) gewählt werden:

10

$$f_c = f_s = \gamma_s * B_{0(t_a)} , \quad \text{Gl(3)}$$

- wobei γ_s der mittlere Wert des zu analysierenden γ -Bereiches ist. Dieser Bereich, sofern nicht von vorn herein bekannt, kann in einem Vorexperiment mittels eines statischen Hauptfeldes bekannter und relativ geringer Feldstärke gesucht werden, indem man die Probe nacheinander innerhalb verschiedener HF-Bänder anregt und das jeweilige NMR-Spektrum beobachtet. Abhängig von der Breite des zu analysierenden γ -Bereiches kann auch die Bandbreite der HF-Anregung und des FID-Messkreises festgelegt werden.

- Bei dem eigentlichen Nutzexperiment mit gepulster Hauptfeldstärke spielt die zeitliche Änderung von $B_0(t)$ während der Dauer des HF-Impulses keine merkliche Rolle, vorausgesetzt die Dauer des HF-Impuls ist genügend kurz und/oder belegt einen Zeitbereich, in welchem die Steigung der Funktion $B_0(t)$ minimal ist. Beide Voraussetzungen sind relativ einfach zu erfüllen, wenn man den ungefähren Zeitverlauf von $B_0(t)$ kennt. Für die erste Bedingung genügt meist eine HF-Impulslänge von ungefähr $0,5 \mu s$, die ohne weiteres zu realisieren ist, auch für 90° -Flipwinkel. Die zweite Bedingung wird erfüllt, wenn man den Zeitpunkt t_a in den Scheitelpunkt des Hauptfeldimpulses legt.

35

Hinsichtlich der Detektion des FID-Signals $S(t)$ ist die zeitliche Änderung des Hauptfeldes nach dem HF-Impuls etwas kri-

tischer. Einerseits verschiebt sich die Frequenzlage des FID-Spektrums mit der Änderung des Hauptfeldes. Andererseits muss das FID-Signal über eine gewisse Mindestdauer τ gemessen werden, um dessen Spektrum genügend genau erfassen zu können.

- 5 Somit kann die zeitabhängige Verschiebung während der Messdauer beträchtlich sein. Diese Verschiebung kann bei der Analyse nur dann gebührend berücksichtigt werden, wenn ihr Zeitverlauf hinreichend definiert ist, was eine genauere Bestimmung der Zeitfunktion $B_0(t)$ des Hauptfeldes innerhalb des
- 10 Zeitfensters τ der Messung voraussetzt.

- Eine einfache Methode zur Bestimmung der Zeitfunktion $B_0(t)$ besteht darin, die Hauptfeldstärke im Messraum durch ein Eichexperiment mittels herkömmlicher Feldmesseinrichtungen
- 15 direkt zu messen. Hierzu kann man eine Reihe von Messwerten der Feldstärke zumindest im Zeitbereich des Scheitels des Hauptfeldimpulses aufnehmen und eine mathematische Funktion definieren, die der Messwertfolge entspricht oder gut angenähert ist, um das Rauschen der Messwerte zu unterdrücken.
- 20 Hierzu eignet sich z.B. eine Sinusfunktion, da der Hauptfeldimpuls der erste Ast eines gedämpften Sinus-Schwingimpulses ist. Eine ebenfalls gute Annäherung kann durch eine Parabelfunktion erreicht werden.

- 25 Die vorstehend beschriebene Definierung des Feldverlaufes $B_0(t)$ kann für einen Hauptfeldimpuls irgendeiner bestimmten Scheitelamplitude erfolgen. Durch Multiplikation mit geeigneten Maßstabsfaktoren kann man dann die Feldverläufe für Impulse anderer Scheitelamplituden bestimmen. Man kann aber
- 30 auch eine endliche Menge von Feldverläufen für Impulse unterschiedlicher Scheitelamplituden in der beschriebenen Weise definieren. Unter Umständen kann es aber notwendig sein, gewisse Korrekturen durch zusätzliche Nach-Eichung vorzunehmen, um systematische Fehler zu vermeiden. Solche Fehler können
- 35 sich ergeben, wenn die Charakteristiken der Messeinrichtungen, die bei der Feldverlauf-Definierung und auch bei der NMR-Messung benutzt werden, von vorn herein nicht in allen

Einzelheiten genau bekannt sind, was zumeist der Fall ist.

In besonderer Ausführungsform der Erfindung wird die Nacheichung mittels einer "Eichprobe" vorgenommen, die eine Kernsorte mit einem bekannten gyromagnetischen Verhältnis enthält. Diese Eichprobe wird in ein statisches Magnetfeld gebracht, dessen Stärke B_{01} etwa mit demjenigen B_0 -Wert übereinstimmt, den die Feldverlauf-Definition $B_0(t)$ eines Hauptfeldimpulses für einen Zeitpunkt t_x zeigt, der vorzugsweise nahe dem Maximum von $B_0(t)$ liegt, bzw. nahe oder innerhalb des Zeitbereiches des Messfensters τ , das bei den Nutzexperimenten genutzt werden soll (t_x kann z.B. dem Zeitpunkt t_0 des Nutzexperimentes entsprechen). Dann werden die geeigneten Parameter zur NMR-Messung der besagten Kernsorte gesucht (also die Mittenfrequenz, Bandbreite, Amplitude und Dauer des HF-Impulses sowie die Dauer des Messfensters), und zwar unter Verwendung des selben Anregungs- und Mess-Systems, das für die Nutzexperimente dienen soll. Im statischen Feld ist diese Suche kein Problem. Anschließend wird mit der gefundenen Parameter-Einstellung des selben Systems und mit der selben Eichprobe ein Experiment im gepulsten Hauptfeld durchführt, und zwar für den Zeitpunkt t_x . Falls dabei ein befriedigendes NMR-Signal detektiert wird, ist die zuvor vorgenommene Feldverlauf-Definierung brauchbar. Andernfalls werden weitere Experimente durchgeführt, wobei der Zeitpunkt t_x geändert wird, bis ein befriedigendes NMR-Signal detektiert wird. Der Bereich, über den diese Suche erfolgen muss, ist ziemlich klein, so dass die Suche nicht sehr langwierig ist. Nach erfolgreicher Suche weiß man, dass zum geänderten Zeitpunkt t_x' genau die Feldstärke B_{01} herrscht. Mit dieser genauen Information kann die Feldverlauf-Definition korrigiert werden, z.B. durch Multiplikation mit einem Maßstabsfaktor, der dem Verhältnis zwischen dem Wert B_{01} und demjenigen Wert entspricht, den die bisherige Feldverlauf-Definition für den Zeitpunkt t_x' zeigte.

Bei der erwähnten Suche nach einem befriedigenden NMR-Signal

im gepulsten Hauptfeld kann statt des Zeitpunktes t_x alternativ oder zusätzlich die Mittenfrequenz f_c oder die Energie E des HF-Impulses variiert werden. Aus dem Wert f_c' bzw. dem Wert E' , bei welchem das befriedigende NMR-Signal detektiert wird, lässt sich die genaue Stärke des Hauptfeldes für den Zeitpunkt t_a berechnen, um die Feldverlauf-Definition entsprechend korrigieren zu können.

Die vorstehend beschriebene Nach-Eichung eignet sich für gepulste Hauptfelder bis zu einer Feldstärke, die mit statischen Magneten erreicht werden kann. Eine einfache Hochrechnung des gewonnenen Kurvenverlaufes für gepulste Hauptfelder auf große Feldstärken (bis zu 60 T) ist nicht möglich, da der genaue Verlauf des Hauptfeldes von der benutzten Energie abhängt (so verschiebt sich insbesondere auch die Lage t_m des Maximalwertes). Eine zusätzliche Erschwernis tritt ein, wenn sehr hohe Frequenzen beobachtet werden sollen: Je höher die Feldstärke ist, desto kleiner ist die relative Bandbreite (absolute Bandbreite dividiert durch die Mittenfrequenz) der NMR. Mit höheren Feldstärken machen es die besagten Abweichungen wegen der zunehmend schmälere relativen Bandbreite der NMR immer ungewisser, dass die NMR tatsächlich gefunden wird, wenn t_a und f_s anhand einer hochgerechneten Funktion $B_0(t)$ eingestellt sind. Um das Finden der Resonanz zu erleichtern, kann man für die Eichprobe eine Kernsorte mit kleinem gyromagnetischem Verhältnis benutzen, so dass die Resonanzfrequenz selbst bei hohen Feldstärkewerten niedrig ist und somit die relative Bandbreite groß ist.

Zur Lösung dieses Problems kann, in einer anderen Ausführungsform der Erfindung, als Eichprobe eine Substanz benutzt werden, die zwei Kernsorten mit sehr verschiedenen gyromagnetischen Verhältnissen enthält, also eine erste Kernsorte mit hohem gyromagnetischen Verhältnis γ_1 und eine zweite Kernsorte mit niedrigem gyromagnetischen Verhältnis γ_2 . Mit einer solchen Eichprobe werden zunächst in einem statischen Magnetfeld kleiner Feldstärke B_{01} die Parameter-Einstellungen für

eine NMR-Detektion der γ_1 -Kernsorte gesucht, ähnlich wie bei der weiter oben beschriebenen Nacheichung. Anschließend wird mit derselben Eichprobe und unter Verwendung desselben Anregungs- und Mess-Systems ein Experiment im gepulsten Hauptfeld durchführt, und zwar für den Zeitpunkt t_x , bei dem die bisherige Feldverlauf-Definition eine Feldstärke $B_{02} = (\gamma_1/\gamma_2) \cdot B_{01}$ zeigt. Hierbei werden die zuvor gefundenen Parameter-Einstellungen benutzt, abgesehen von der Amplitude des HF-Impulses, die entsprechend dem Verhältnis γ_1/γ_2 erhöht wird. Falls dabei ein befriedigendes NMR-Signal detektiert wird, ist die zuvor vorgenommene Feldverlauf-Definierung brauchbar. Andernfalls werden weitere Experimente durchgeführt, wobei der Zeitpunkt t_x geändert wird, bis ein befriedigendes NMR-Signal detektiert wird. Da der Bereich, über den diese Suche erfolgen muss, ziemlich klein ist, ist die Suche nicht sehr langwierig. Nach erfolgreicher Suche weiß man, dass zum geänderten Zeitpunkt t_x' genau die Feldstärke B_{02} herrscht. Mit dieser genauen Information kann die Feldverlauf-Definition korrigiert werden, z.B. durch Multiplikation mit einem Maßstabsfaktor, der dem Verhältnis zwischen dem Wert B_{02} und demjenigen Wert entspricht, den die bisherige Feldverlauf-Definition für den Zeitpunkt t_x' zeigte. Die Genauigkeit der so durchgeführten Nacheichung ist durch die genaue Kenntnis von γ_1/γ_2 bestimmt.

Auch bei dieser Nacheichungs-Methode kann statt des Zeitpunktes t_x alternativ oder zusätzlich die Mittenfrequenz oder die Energie des HF-Impulses variiert werden, um das NMR-Signal im gepulsten Hauptfeld zu suchen.

Da die Präzision von γ_1/γ_2 durch die elektronischen Umgebungen der γ_1 -Kernsorte und der γ_2 -Kernsorte beeinflusst wird (sogenannte Shift), empfiehlt es sich, Isotope (Elemente mit unterschiedlichem Kernaufbau) zu benutzen. Die elektronischen bzw. chemischen Eigenschaften von Isotopen sind weitgehend identisch und das Verhältnis der effektiven gyromagnetischen Verhältnisse ist durch Shifts kaum beeinflusst. Eine geeig-

- nete und vorzugsweise zu benutzende Probensubstanz für dieses Eichexperiment ist ein Gemisch aus schwerem Wasser (Wasserstoff-Isotop Deuterium D) und leichtem Wasser (Wasserstoff-Isotop H), versetzt mit einem, die Relaxation der Kerne verkürzenden, löslichen Salz (z.B. GdBr_3), das die schnelle Aufpolarisierung der Kerne im gepulsten Hauptfeld befördert. Da das Verhältnis $\gamma_1(^1\text{H})/\gamma_2(^2\text{D})$ sehr genau bekannt ist (etwa 6.5), kann man in schwachen Feldern B_{01} (statisch oder gepulst) die ^1H Resonanz beobachten; sie lässt sich aufgrund der großen Bandbreite gegebenenfalls in einfacher Weise suchen. Danach wird lediglich die Amplitude des HF-Impulses verändert, und die Resonanz von ^2D erfolgt nunmehr bei $B_{02} = B_{01} * \gamma_1(^1\text{H})/\gamma_2(^2\text{D})$.
- 15 Die vorstehend beschriebene Methode ist im Grunde eine Feldmessung mittels NMR. Ein solches Prinzip zur hochgenauen Messung höchster magnetischer Felder ist bisher, auch an sich, absolut neu und ohne Vorbild im Stand der Technik.
- 20 Nach erfolgreicher Eichung und Speicherung der Feldverlauf-Definitionen $B_0(t)$ für einen Satz verschiedener Maximalfeldstärken für eine wohldefinierte Impulsfeldanlage (Hauptspule und Energiespeicher) kann der nahe dem Maximum erwartete Feldverlauf bereits aus einem kurzen Zeitabschnitt in der Anstiegsphase von B_0 bestimmt werden. Dazu wird der Feldverlauf bei noch relativ niedrigen Feldstärken zwischen zwei Zeitpunkten vor t_m gemessen und mittels eines schnellen Rechners mit den gespeicherten Feldverläufen verglichen, und es wird derjenige gespeicherte Feldverlauf herausgesucht, der dem gemessenen Feldverlauf am nächsten kommt. Es ist auch möglich die gespeicherten Feldverläufe analytisch zu beschreiben und B_0 nahe vor Erreichen des Maximums bereits schnell zu berechnen. Diese Information kann zur Steuerung des HF Impulses und der Detektion verwendet werden. Damit muss die Feldeichung nicht für jedes Experiment erneut durchgeführt werden.

Wie vorstehend beschrieben, ist es also wider Erwar-
 ten möglich, alle erforderlichen Parameter zu ermitteln, um ein
 aussagekräftiges FID-Signal unter Verwendung eines gepulsten
 Hauptfeldes hoher Feldstärke zu detektieren. Nachdem sich in
 5 der beschriebenen Weise auch die Zeitfunktion $B_0(t)$ des Fel-
 des, die zu einer zusätzlichen Frequenzmodulation dieses Sig-
 nals führt, hinreichend genau ermitteln lässt, sind alle not-
 wendigen Voraussetzungen für eine eindeutige Analyse der NMR
 erfüllt.

10

Durch die Frequenzmodulation wird die spektrale Auflösung
 verringert, denn das NMR-Signal wird hierbei über einen Fre-
 quenzbereich verteilt, der durch die Veränderung des Haupt-
 feldes während der Beobachtung gegeben ist. Dieser Effekt
 15 lässt sich bei oder nach Detektion des FID-Signals $S(t)$ rela-
 tiv einfach kompensieren. Man kann die Modulationsfunktion
 $f(t)$ hinreichend genau aus der Funktion $B_0(t)$ berechnen,
 gemäß folgender Formel:

20

$$f(t) = \gamma_s \cdot B_0(t), \quad \text{Gl (5)}$$

Eine erste Kompensationsmöglichkeit besteht darin, dem an die
 Probenspule angeschlossenen Messkreis einen Frequenzmodulator
 beizufügen, der das Signal $S(t)$ invers zu $f(t)$ frequenzmodu-
 25 liert. Da eine solche Modulation das Signal-Rausch-Verhältnis
 verschlechtert, wird ein neues Verfahren eingeführt: Bei der
 Gewinnung des Spektrums aus dem Zeitsignal $S(t)$ wird eine
 zeitabhängige Fourier-Transformation durchgeführt, gemäß fol-
 gender Formel:

30

$$\int_0^{\infty} \langle S(t) * \exp[-j\omega(t)t] \rangle dt, \quad \text{Gl (6)}$$

wobei j gleich $\sqrt{-1}$ ist und $\omega(t)$ gleich $2\pi \cdot f(t)$ ist, oder
 gleich $2\pi \cdot [F - f(t)]$ ist, wenn F die zur Frequenzumsetzung des
 35 FID-Signals verwendete Trägerfrequenz ist. Beide Wege funkti-
 onieren allerdings nur unter der Bedingung, dass die zeitli-
 che Änderung $B_0(t)$ langsam im Vergleich zur NMR-Frequenz f_s

ist, was umso besser erfüllt wird, je näher das Messfenster am Scheitel des Feldimpulses liegt.

Bei der Untersuchung von Materialien mit langsamer Kernrelaxation kann es Probleme geben, wenn der erzeugte Impuls des Hauptfeldes rasch ansteigt und schmal ist. Hierbei werden nämlich die Spins während der kurzen Anstiegsphase des Feldes nicht voll aufpolarisiert, und es resultiert ein Intensitätsverlust. Abhilfe kann man schaffen durch ein Vorpolarisieren der Spins mit einem schwächeren, aber dafür länger dauernden Hauptfeldimpuls vor der Auslösung des starken Impulses. Die Fig. 5 zeigt ein Ausführungsbeispiel einer Einrichtung zur Erzeugung eines Hauptfeldimpulses, der einen vorpolarisierenden Teil enthält. Die Fig. 6 zeigt die mit dieser Einrichtung erzeugte Impulsform.

Die in Fig. 5 gezeigte Einrichtung unterscheidet sich von der Einrichtung nach Fig. 3 dadurch, dass der Kondensatorbatterie 21 während des Aufladens ein zusätzlicher Energiespeicher-Kondensator (oder eine Batterie zusätzlicher Kondensatoren) 25 über einen Umschalter 26 parallel geschaltet ist. Nach dem Aufladen des gesamten Kondensatorsystems 21, 25 wird zunächst, zum Zeitpunkt t_0 , der Umschalter 26 so eingestellt, dass sich der Kondensator 25 über die Spule 1 entlädt und einen relativ flach beginnenden Impuls der Hauptfeldstärke B_0 erzeugt. Etwa beim Maximum dieses Vorimpulses wird zum Zeitpunkt t_1 der Schalter 22 geschlossen und das anhand der Fig. 3 beschriebene Spiel wird weitergeführt, so dass sich der starke Hauptfeldimpuls, wie er schon in Fig. 4 gezeigt ist, anschließt, eventuell mit etwas aufgestockter Amplitude, was sogar vorteilhaft sein kann. Statt des zusätzlichen Kondensators 25 kann gewünschtenfalls eine andere Energiequelle verwendet werden, z.B. eine Gleichstrombatterie oder eine netzgespeiste Gleichstromquelle, die zum Zeitpunkt t_0 an die Hauptfeldspule 1 angeschlossen und zum Zeitpunkt t_1 oder später abgekoppelt wird.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wurde vorstehend in Verbindung mit einem HF-Anregungsmodus beschrieben, bei welchem ein sehr kurzer HF-Impuls praktisch gleichzeitig mit dem Anfangszeitpunkt t_a des Messfensters τ angelegt wird. Um ausreichende
- 5 Energie für eine messbare transversale Magnetisierung aufzubringen, muss dieser Impuls eine hohe Leistung haben. Eine Alternative, die in vorteilhafter Ausführungsform angewendet werden kann, besteht darin, die anregende HF-Schwingung als "langgestreckten" Impuls über eine längere Zeitdauer und mit
- 10 schwacher Leistung anzulegen, indem man die Schwingung eine gewisse Zeitspanne Δt vor dem Zeitpunkt t_a beginnt, also bevor der Hauptfeldimpuls diejenige Feldstärke erreicht, bei welcher die Schwingung in Resonanz mit der zu analysierenden Spinsorte kommt. Dieser langgestreckte HF-Impuls muss dann
- 15 kurz nach Erreichen der Resonanz zum Zeitpunkt t_a abgeschaltet werden, um das FID-Signal detektieren zu können (sog. nannter Feld-Sweep). Der Zeitpunkt $t_a - \Delta t$ der Einschaltung muss mit der Leistung des HF-Impulses und mit der zeitlichen Änderung der Funktion $B_0(t)$ derart abgestimmt sein, dass zum
- 20 Zeitpunkt t_a der Abschaltung ein Flipwinkel vorhanden ist, der zu einer messbaren transversalen Magnetisierung führt. Die kann jedoch experimentell oder rechnerisch herausgefunden werden.
- 25 Die Fig. 7 zeigt, teilweise in Blockform, den Aufbau eines Gesamtsystems, einschließlich der Steuereinrichtung, zur Durchführung erfindungsgemäßer NMR-Spektroskopie. In Fig. 7 sind die Verbindungen zwischen den Blöcken der Einfachheit halber als einfache Linien dargestellt, auch wenn es in der
- 30 Praxis meist zwei- oder mehradrige Verbindungen oder andersartige Übertragungsstrecken (z.B. optisch) sein mögen.

Gemäß der Fig. 7 ist der an die Hauptfeldspule 1 der Mess-Station 10 angeschlossene Stromimpulsgenerator 20, der im

35 dargestellten Fall den in Fig. 3 gezeigten Aufbau hat, über einen Schalter 27 mit einer elektrischen Versorgungsquelle 28 verbindbar, die den Strom zum Aufladen der Kondensatorbatte-

rie 21 liefern kann. Die Schalter 22 und 24 innerhalb des Generators 20 sind durch Steuersignale S22 und S24 betätigbar, die von einer Steuereinheit 30 geliefert werden.

- 5 Die innerhalb der Hauptfeldspule 1 anzuordnende Einrichtung, welche die Probe und die Probenpule enthält und in Fig. 8 als Block 80 dargestellt ist und im folgenden als "Probenkopf" bezeichnet wird, ist über die Zuleitung 5 mit einem Umschalter 40 verbunden, der durch ein von der Steuereinheit
- 10 30 geliefertes Steuersignal S40 zwischen zwei Schaltzuständen umschaltbar ist, um den Probenkopf 80 wahlweise mit dem ausgangsseitigen Leistungsverstärker 51 eines HF-Generators 50 oder mit einer Detektionseinrichtung 60 zu verbinden. Der Umschalter 40 ist in Fig. 7 symbolisch wie ein mechanischer
- 15 Umschalter dargestellt, in Wirklichkeit handelt es sich natürlich um eine elektronische Umschalteinrichtung mit kurzer Ansprechzeit.

- Die Eigenschaften (Schwingfrequenz, Bandbreite und Hüllkurve)
- 20 des vom HF-Generator 50 erzeugten HF-Impulses sind vorzugsweise durch eine von der Steuereinheit 30 gelieferte Stellinformation SI60 einstellbar, wobei die Einstellung der Schwingfrequenz z.B. über einen Frequenzsynthesizer im HF-Generator erfolgen kann. Die Triggerung des HF-Impulses er-
- 25 folgt durch ein von der Steuereinheit 30 geliefertes Triggersignal S50.

- Die Detektionseinrichtung 60 enthält vorzugsweise einen Frequenzumsetzer 61, der aus einer Schaltung 62 eine stabile
- 30 Trägerfrequenz F1 empfängt, um das hochfrequente FID-Signal aus dem Probenkopf 80 in ein niedrigeres Frequenzband umzusetzen. Der Ausgang des Umsetzers 61 führt zu einem Abtaster 63, um das umgesetzte FID-Signal mit einer gewünschten Samplingfrequenz F2, die ebenfalls von der Schaltung 62 ge-
- 35 liefert wird, abzutasten. Die Abtastwerte werden einem nachgeschalteten Fourier-Rechner 70 angelegt, der durch Fourier-Transformation die Spektralinformation des abgetasteten FID-

- Signals liefert. Der Fourier-Rechner 70 ist vorzugsweise so ausgelegt, dass er eine zeitabhängige Fourier-Transformation gemäß der Zeitfunktion $B_0(t)$ durchführt, die nach einer der oben beschriebenen Eichmethoden aufgenommen und in einem
- 5 Funktionsspeicher 71 gespeichert worden ist. Ein Datenspeicher 72 speichert die vom Fourier-Rechner 70 gelieferte Spektralinformation, die dann einem Ausgabegerät 90 (Oszilloskop oder Drucker) grafisch angezeigt werden kann.
- 10 Optional kann vor dem Frequenzumsetzer 61 (oder zwischen dem Frequenzumsetzer 61 und dem Abtaster 63) ein Frequenzmodulator 64 eingefügt sein, der die im Funktionsspeicher gespeicherte Funktion $B_0(t)$ nach deren Invertierung als Modulationssignal für eine Frequenzmodulation des FID-Signals verwendet.
- 15 In diesem Fall muss der Fourier-Rechner 70 so beschaffen sein, dass er eine normale (also zeitunabhängige) Fourier-Transformation durchführt.

- Zur Durchführung eines Nutzexperimentes wird zunächst die
- 20 Steuereinheit 30 programmiert, um die Zeitfolge der erwähnten Steuersignale und die Eigenschaften des HF-Impulses zu programmieren. Der Umschalter 40 wird anfänglich in seinem fett gezeichneten Zustand gehalten, in welchem er den Probenkopf 80 mit dem Ausgang des Leistungsverstärkers 51 des HF-Generators 50 verbindet. Die von der Steuereinheit 30 vorgegebenden
- 25 Zeitpunkte sind: t_1 zum Schließen des Schalters 22 im Stromimpulsgenerator 20 (Steuersignal S22); t_a (oder $t_a - \Delta t$ im Falle eines "langgestreckten" Impulses) zum Triggern des HF-Impulses am HF-Generator 50 (Steuersignal S50); $t_b = t_a + \tau$
- 30 zum Umschalten des Umschalters 40 auf den Analysator 60 (Steuersignal S40); t_2 zum Schließen des Schalters 24 im Stromimpulsgenerator 20 (Steuersignal S24).

- Nach dieser Programmierung (oder schon vorher) wird der Versorgungsschalter 27 am Stromimpulsgenerator 20 geschlossen,
- 35 und die zu untersuchende Probe wird in den Messraum der Hauptfeldspule 1 gebracht. Wenn der Energiespeicher 21 auf-

geladen ist, wird der Versorgungsschalter 27 wieder geöffnet, und der Startbefehl START wird an die Steuereinheit 30 gegeben. Das Experiment läuft dann automatisch ab, unter Steuerung der erwähnten Schalter durch die Steuereinheit 30 gemäß
5 der programmierten Zeitfolge.

Die weiter oben beschriebenen Eichexperimente können natürlich ebenfalls mit dem System nach Fig. 7 durchgeführt werden, wobei die Fourier-Transformation im Fourier-Rechner 70
10 allerdings zeitunabhängig durchzuführen ist und auch die Frequenzmodulation des FID-Signals wegfallen sollte.

Mit den beschriebenen erfindungsgemäßen Maßnahmen bzw. apparativen Einrichtungen ist es möglich geworden, NMR in gepulsten Magneten erstmalig zu beobachten. NMR-Signale bei Feldern
15 bis zu 60 T wurden aufgezeichnet (die bislang höchsten Felder lagen bei etwa 40 T). Die erzielte Auflösung und Intensität zeigt, dass die erfindungsgemäße Technik vielversprechend ist; es sind "neue Türen" zur Strukturforschung in hohen Feldern aufgestoßen worden.
20

Die Hochfeld-NMR ist aber nicht das alleinige Anwendungsgebiet der Erfindung. NMR in gepulsten Feldern kann nicht nur bei extremen Feldstärken eine vorteilhafte Alternative gegenüber der NMR in statischen Feldern sein. Die Erfindung eröffnet auch die Möglichkeit, NMR unter Verwendung von Hauptfeldmagneten zu beobachten, die viel kleiner sind, als die bisher benötigten Magnete. Auch in kleinen Magneten kann man, wenn sie gemäß der Erfindung in gepulster Weise betrieben werden,
30 mit wenig Energie (wenig Wärmeentwicklung) noch relativ starke Felder erzielen (5 - 30 T). Solche Magnete benötigen kaum einer Kühlung, sind leicht und transportabel und bedürfen kaum einer Wartung - im Gegensatz zu den weit verbreiteten supraleitenden Magneten. Es eröffnet sich daher die
35 Möglichkeit, NMR-Systeme mit gepulsten Feldern zu einem erschwinglichen Massenartikel zu machen, der als Routinewerkzeug z.B. in Arztpraxen oder sogar in privaten Haushalten

Dienste tun kann. Die Eichung nach den oben beschriebenen Methoden kann, abgestimmt auf den jeweiligen Verwendungszweck (zu analysierende Spinsorte), beim Hersteller erfolgen. Die jeweiligen Steuereinrichtungen zur Einstellung u.a. der Frequenz, des Flipwinkels und der Zeitlege der HF-Anregungsimpulse und des Messfensters können vom Hersteller fest programmiert werden. Alternativ können dem Anwender für unterschiedliche Verwendungszwecke auch verschiedene Programme angeboten werden, als Software zur Installation in der Steuereinrichtung.

Im Allgemeinen, insbesondere jedoch bei räumlich kleinen Hauptfeldspulen ist es empfehlenswert, spezielle konstruktive Maßnahmen hinsichtlich des Aufbaus derjenigen Bauteile zu treffen, die innerhalb der Hauptfeldspule anzuordnen sind. Dies betrifft zum einen das Gefäß bzw. den Halter für die Probe und zum anderen die Probenspule. Der in der Hauptfeldspule nutzbare Messraum, also der Bereich homogener Feldstärke im Zentrum der Spule, ist nämlich nur ein relativ kleiner Teil des Spulenvolumens. Insbesondere wenn dieses Volumen selbst klein ist, müssen die Abmessungen der besagten Bauteile entsprechend begrenzt sein. In besonderer Ausführungsform der Erfindung sind diese Bauteile in einem in sich starren und kompakten "Probenkopf" vereinigt, der auch die gewünschten kleinen Abmessungen haben kann.

Der Probenkopf sollte maximale Empfindlichkeit haben, um ein möglichst hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Das verlangt einen großen Füllfaktor, d.h. der größtmögliche Teil der resonanten Energie muss sich in der Probe befinden. Dies verlangt nach einer Anpassung der Probenspule an die Zuleitung in unmittelbarer Nähe des Anschlusses der Leitung an die Probenspule. Auf Grund von Platzproblemen und wegen der zu erwartenden Wirbelströme sollte man möglichst auf abstimmbare Elemente und Drahtschleifen verzichten, die den Fluss des Impulsfeldes einfangen könnten. Die Fig. 8 zeigt, teilweise in Schnittansicht ein Ausführungsbeispiel eines Proben-

kopfes 80, der diese Bedingungen erfüllt.

Gemäß der Fig. 8 ist am Ende einer koaxialen HF-Leitung 82, welche die Zuleitung 5 der Mess-Station 10 nach Fig. 3 bildet, ein SMC-Steckverbinder 83 vorgesehen, dessen Innenleiter 84 über kurzes Leitungsstück 85 aus gut leitendem und nicht-magnetischem Material (Kupfer oder Gold) an das eine Ende der Probenspule 3 angeschlossen ist. Die Probenspule 3 umschließt eng ein Gefäß 89, z.B. ein Glasröhrchen, in welchem sich die Probe 2 mit dem zu untersuchenden Material befindet, z.B. in einer Lösung. Das andere Ende der Probenspule 3 führt über ein weiteres kurzes Leitungsstück zur einen Seite einer elektrischen Kapazität 86, vorzugsweise eines Keramik-Kondensators, dessen andere Seite fest mit einer möglichst starren Zunge 87 aus gut leitendem nichtmagnetischen Material (vorzugsweise Messing) verbunden ist. Die Zunge 87 ist starr am Außenleiter des Steckverbinders 83 befestigt. Parallel zu der Reihenschaltung von Spule 3 und Kapazität 86 ist ein Induktivitätselement 88 geschaltet, um zusammen mit Kapazität 86 einen Abstimmkreis für die durch die Probenspule 3 gebildete HF-Antenne zu bilden.

Das Induktivitätselement 88 ist beim dargestellten Beispiel nach Fig. 8 ein kleines Drahtstück, dessen ein Ende an die Verbindungsleitung 85 zwischen dem Steckverbinder-Innenleiter 84 und der Probenspule 3 angeschlossen ist und dessen anderes Ende an der Zunge 87 befestigt ist. Die Hauptlänge des Induktivitäts-Drahtstückes 88 sollte möglichst in derjenigen Richtung verlaufen, die parallel zur Richtung des Hauptmagnetfeldes B_0 ist, wenn der Probenkopf 80 innerhalb der Hauptfeldspule sitzt. Dies minimiert eine unerwünschte induktive Kopplung des Hauptfeldimpulses in den Abstimmkreis der Probenspule 3.

Über das Ende der HF-Leitung 82 (oder den Steckverbinder 83) ist vorzugsweise eine Ummantelung 81 (z.B. ein Schrumpfschlauch) gelegt, die alle Teile des Probenkopfes 80 schüt-

zend umschließt und aus einem Material besteht, welches die inneren Teile des Probenkopfes nicht vor dem Hauptfeld abschirmt. Der Probenkopf 80 kann, bevor er in die Mess-Station gebracht wird, im Zuge seines Zusammenbaus auf die zu untersuchende Kernsorte im Probenmaterial und auch auf die zu verwendende Hauptfeldstärke angepasst und abgestimmt werden, durch Bemessung der Induktivität L_3 der Probenspule 3, des Kapazitätswertes C_{86} des Kondensators 86 und der Induktivität L_{88} des Drahtstückes 88. Natürlich müssen bei dieser Anpassung/Abstimmung auch die Reaktanzen des Zuleitungssystems berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu gewöhnlicher NMR ist nur die genaue Anpassung, nicht auch die genaue Abstimmung, von größerer Bedeutung, da man mit dem Impulsfeld die Frequenz der Kernresonanz mit der Eigenfrequenz des Schwingkreises in Übereinstimmung bringen kann.

Ein Hersteller kann jeweils angepasste Probenköpfe 80 für unterschiedliche Einsatzbedingungen anfertigen und an den Anwender liefern. Die billige und kompakte Bauweise des Probenkopfes kann es sogar wirtschaftlich machen, solche Köpfe als Einweg-Erzeugnisse zu liefern, die beim Anwender mit dem Probenmaterial gefüllt und durch Schrumpfen des Schlauches 81 versiegelt werden können und nach dem Experiment entsorgt werden können. Ebenso ist es denkbar, den Probenkopf dahin gehend zu verändern, dass die Spule in ein, die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltendes Röhrchen eingetaucht wird.

In der vorstehenden Beschreibung wurde speziell der Fall behandelt, dass das FID-Signal als Magnetresonanz-Signal detektiert wird. Es können aber auch, durch einen oder mehrere weitere HF-Impulse, Spinechos in an sich bekannter Weise als Magnetresonanz-Signale erzeugt und in einem oder mehreren passend liegenden Messfenstern detektiert werden. Auch kann vor der eigentlichen Messung des NMR-Signals jeweils eine Vorbehandlung zur gezielten Beeinflussung des Spinsystems erfolgen, z.B. durch passend dimensionierte HF-Impulse, um bestimmte Eigenheiten des Spinsystems im Messergebnis beson-

ders zu gewichten. Ferner sei bemerkt, dass im Verlauf eines oder mehrerer aufeinander folgender Hauptfeldimpulse mehrere Anregungs- und Messzyklen durchgeführt werden können, um mehrere NMR-Signale zu detektieren. Alle diese Varianten liegen
5 innerhalb des Bereiches der Erfindung.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist das bevorzugte Anwendungsgebiet der Erfindung die Messung der Kernspinresonanz NMR. Deswegen wurde die Erfindung auch in Verbindung mit der NMR
10 erläutert. Die beschriebenen Prinzipien können aber auch zur Messung der Elektronenspinresonanz (ESR) angewendet werden, was ebenfalls im Bereich der Erfindung liegt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Untersuchung einer Probe mittels
5 Magnetresonanz-Spektroskopie unter Durchführung eines Nutz-
experimentes mit folgenden Schritten:
in einem das Volumen der Probe enthaltenden Messraum wird
unter Verwendung einer den Messraum umschließenden Hauptfeld-
spule ein im wesentlichen homogenes magnetisches Hauptfeld
10 erzeugt, das die atomaren Spins der Probe longitudinal zu den
Feldlinien ausrichtet und einen Amplitudenverlauf in Form
mindestens eines Impulses hat, der innerhalb eines definier-
ten Zeitfensters einer definierten Zeitfunktion folgt;
ab einem Zeitpunkt vor oder zu Beginn des definierten
15 Zeitfensters wird die Probe einem hochfrequenten elektromag-
netischen Anregungsimpuls ausgesetzt, dessen Frequenzband,
Amplitude und Dauer so gewählt sind, dass innerhalb des Zeit-
fensters ein Magnetresonanz-Signal erscheint;
der zeitliche Verlauf des Magnetresonanz-Signals wird
20 gemessen, und dessen Spektrum wird analysiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Impuls des mag-
netischen Hauptfeldes erzeugt wird unter Verwendung einer
Hauptfeldspule aus resistivem Leitermaterial und eines Ener-
25 giespeichers, der vor dem Experiment aufgeladen und dann mit
der Hauptfeldspule verbunden wird, um einen den Hauptfeldim-
puls hervorruafenden Strom in der Spule zu erzeugen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei als Energiespeicher
30 ein kapazitiver Energiespeicher verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei zu einem Zeitpunkt
nach der Messung des Magnetresonanz-Signals ein ohmscher Ab-
leitwiderstand parallel zur Hauptfeldspule geschaltet wird,
35 derart dass die Stärke des Hauptfeldes ab diesem Zeitpunkt
aperiodisch abklingt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die definierte Zeitfunktion ermittelt wird durch eine Reihe von Eichexperimenten, die vor dem Nutzexperiment durchgeführt werden und bei denen die Stärke des Hauptfeldes zu unterschiedlichen Zeitpunkten entlang der Zeitachse des jeweils erzeugten Hauptfeldimpulses gemessen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei eine Nacheichung der ermittelten Zeitfunktion vorgenommen wird durch folgende Schritte:

eine Eichprobe, die eine Spinsorte mit bekanntem gyromagnetischem Verhältnis enthält, wird in einem konstanten Hauptfeld mit bekannter Feldstärke unterworfen, und die Betriebsparameter für die Gewinnung eines zufriedenstellenden Magnetresonanz-Signals aus der bekannten Spinsorte werden gesucht;

anschließend werden in einem gepulsten Hauptfeld, für welches die Zeitfunktion ermittelt wurde, Experimente mit der Eichprobe durchgeführt, wobei, durch Manipulation mindestens eines der bei konstantem Hauptfeld gefundenen Betriebsparameter, derjenige Punkt des Feldverlaufes gesucht wird, bei welchem ein zufriedenstellendes Magnetresonanz-Signal aus der bekannten Spinsorte erzeugt wird;

falls der gefundene Punkt von der ermittelten Zeitfunktion abweicht, wird die ermittelte Zeitfunktion im Sinne einer Korrektur der Abweichung nachgebessert.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei eine Nacheichung der ermittelten Zeitfunktion vorgenommen wird durch folgende Schritte:

eine Eichprobe, die eine erste Spinsorte mit großem gyromagnetischen Verhältnis γ_1 und eine zweite Spinsorte mit kleinem gyromagnetischen Verhältnis γ_2 enthält, wird in einem konstanten Hauptfeld mit bekannter Feldstärke unterworfen, und die Betriebsparameter für die Gewinnung eines zufriedenstellenden Magnetresonanz-Signals aus der ersten Spinsorte werden gesucht;

- anschließend werden in einem gepulsten Hauptfeld, für welches die Zeitfunktion ermittelt wurde, Experimente mit der Eichprobe durchgeführt, wobei die Amplitude des Anregungsimpulses entsprechend dem Quotienten γ_1/γ_2 erhöht wird und,
- 5 durch weitere Manipulation der erhöhten Amplitude und/oder eines anderen der bei konstantem Hauptfeld gefundenen Betriebsparameter, derjenige Punkt des Feldverlaufes gesucht wird, bei welchem ein zufriedenstellendes Magnetresonanz-Signal aus der zweiten Spinsorte erzeugt wird;
- 10 falls der gefundene Punkt von der ermittelten Zeitfunktion abweicht, wird die ermittelte Zeitfunktion im Sinne einer Korrektur der Abweichung nachgebessert.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die beiden Spinsorten Isotope des gleichen chemischen Elementes sind.
- 15
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die erste Spinsorte normaler Wasserstoff ^1H und die zweite Spinsorte schwerer Wasserstoff ^2D ist.
- 20
10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das gemessene Magnetresonanz-Signal invers zu der definierten Zeitfunktion frequenzmoduliert wird.
- 25
11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das definierte Zeitfenster nahe an das Maximum oder in den Bereich des Maximums des Hauptfeldimpulses gelegt wird.
- 30
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Spektrum des Magnetresonanz-Signals berechnet wird durch eine zeitabhängige Fourier-Transformation gemäß der besagten definierten Zeitfunktion.
- 35
13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der ansteigende Teil des Hauptfeldimpulses einen Zeitverlauf hat, der langsam relaxierenden Spins genügend Zeit lässt, bis zum Zeitpunkt des Impulsmaximums vollständig polarisiert zu werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Hauptfeldimpuls in Form zweier aufeinander folgender Stufen erzeugt wird, deren erste die Spins vorpolarisiert und niedrigere Amplitude hat als die zweite Stufe, in welcher das definierte Zeitfenster liegt.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 14, wobei die erste Stufe des Hauptfeldimpulses erzeugt wird durch Anschließen einer gesonderten Energiequelle an die Hauptfeldspule, und wobei die zweite Stufe erzeugt wird durch Entladen des Energiespeichers über die Hauptfeldspule.

16. Verfahren nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 15, wobei vor der Durchführung von Nutzexperimenten die Zeitfunktionen für mehrere Hauptfeldimpulse unterschiedlicher Scheitelamplitude ermittelt und gespeichert werden und wobei während der Durchführung eines Nutzexperimentes der zeitliche Verlauf des Hauptfeldes gemessen wird, bevor der Anregungsimpuls erzeugt wird, und wobei durch Vergleich des Messergebnisses mit den gespeicherten Zeitfunktionen vor der Erzeugung des Anregungsimpulses diejenige gespeicherte Zeitfunktion, die dem Messergebnis am nächsten kommt, als definierte Zeitfunktion für das Nutzexperiment ausgewählt wird.

17. Vorrichtung zur Untersuchung einer Probe mittels Magnetresonanz-Spektroskopie, enthaltend:

- eine Hauptfeldspule zur Erzeugung eines im Wesentlichen homogenen magnetischen Hauptfeldes in einem Messraum;
- einen Probenhalter zum Halten der Probe im Messraum;
- einen Stromimpulsgenerator zum Beaufschlagen der Hauptfeldspule mit einem Stromimpuls, um im Messraum mindestens einen Hauptfeldimpuls zu erzeugen, der atomare Spins der gehaltenen Probe longitudinal zu den Feldlinien ausrichten kann und innerhalb eines definierten Zeitfensters einer defi-

- nierten Zeitfunktion folgt;
- eine den Ort der Probe umschließende Probenspule;
 - einen HF-Generator zur Beaufschlagung der Probenspule mit einem elektromagnetischen HF-Schwingungsimpuls, dessen Frequenzband, Amplitude und Dauer so einstellbar sind, dass innerhalb des definierten Zeitfensters ein Magnetresonanz-Signal aus der Probe in der Probenspule induziert wird;
 - eine Detektionseinrichtung zur Detektion des induzierten Magnetresonanz-Signals;
 - eine Steuereinrichtung, die programmierbar ist, um den Stromimpuls auszulösen, den HF-Impuls auszulösen und für die Dauer des definierten Zeitfensters die Detektionseinrichtung mit der Probenspule zu verbinden.
18. Vorrichtung nach Anspruch 17, worin die Hauptfeldspule aus resistivem Leitermaterial besteht.
19. Vorrichtung nach Anspruch 17, worin der Stromimpuls-generator einen Energiespeicher enthält, der nach seiner Aufladung mit der Hauptfeldspule verbindbar ist, um einen den Hauptfeldimpuls hervorruhenden Strom in der Hauptfeldspule fließen zu lassen.
20. Vorrichtung nach Anspruch 19, worin der Energiespeicher ein kapazitiver Energiespeicher ist.
21. Vorrichtung nach Anspruch 19 oder 20, worin parallel zur Hauptfeldspule ein Ableitwiderstand in Reihe mit einem Schalter angeordnet ist.
22. Vorrichtung nach Anspruch 17, ferner enthaltend einen Fourier-Rechner zur Fourier-Transformation des detektierten Magnetresonanz-Signals.
23. Vorrichtung nach Anspruch 22, worin der Fourier-Rechner so ausgebildet ist, dass er die Fourier-Transformation zeitabhängig gemäß der definierten Zeitfunktion

durchführt.

24. Vorrichtung nach Anspruch 17, ferner enthaltend:
einen Frequenzmodulator zur Frequenzmodulation des detek-
5 tierten Magnetresonanz-Signals invers zur definierten Zeit-
funktion

und einen Fourier-Rechner zur Fourier-Transformation des
frequenzmodulierten Magnetresonanz-Signals.

10 25. Vorrichtung nach Anspruch 17, worin das definierte
Zeitfenster nahe dem Maximum oder im Bereich des Maximums
des Hauptfeldimpulses liegt.

26. Vorrichtung nach Anspruch 17, worin der Stromimpuls-
15 generator ausgebildet ist zur Erzeugung des Hauptfeldimpulses
mit einem Zeitverlauf, der langsam relaxierenden Spins genü-
gend Zeit lässt, bis zum Zeitpunkt des Impulsmaximums voll-
ständig polarisiert zu werden.

20 27. Vorrichtung nach Anspruch 26, worin der Stromimpuls-
generator ausgebildet ist zur Erzeugung des Hauptfeldimpulses
in Form zweier aufeinander folgender Stufen, deren erste die
Spins vorpolarisiert und niedrigere Amplitude hat als die
zweite Stufe hat, in welcher das definierte Zeitfenster
25 liegt.

28. Vorrichtung nach den Ansprüchen 19 und 27, worin der
Stromimpulsgenerator eine gesonderte Energiequelle zur Erzeu-
gung der ersten Stufe des Hauptfeldimpulses enthält.

30

29. Probenkopf, der zur Verwendung in einer Vorrichtung
nach einem beliebigen der Ansprüche 17 bis 28 angepasst ist,
indem er die Probenspule enthält in mechanisch starrer Ver-
bindung mit einem Gefäß zur Aufnahme der Probe und in mecha-
35 nisch starrer Verbindung mit einem elektrischen Verbinder zum
Anschluss an eine HF-Zuleitung.

30. Probenkopf nach Anspruch 29, ferner enthaltend einen Kondensator und ein Induktivitätselement, die mit der Proben-
spule einen Resonanzkreis mit vorgewählter Resonanzfrequenz
bilden.

5

31. Probenkopf nach Anspruch 30, worin die Resonanzfre-
quenz und der Gütefaktor des gebildeten Resonanzkreises der-
art eingestellt sind, dass die zu analysierende Magnetreso-
nanz der zu verwendenden Probe bei Hauptfeldstärken, welche
10 innerhalb des definierten Zeitfensters auftreten, innerhalb
der Resonanzbandbreite des besagten Resonanzkreises liegt.

32. Probenkopf nach einem beliebigen der Ansprüche 29
bis 31, mit einer Ummantelung, die alle Teile des Probenkop-
15 fes umschließt.

ZUSAMMENFASSUNG

5

Bei dem hier offenbarten Verfahren zur Magnetresonanz-Spektroskopie wird das magnetische Hauptfeld im Probenmessraum in Form eines Impulses erzeugt, und die Anregung und Detektion der Magnetresonanz erfolgt nahe dem Impulsmaximum innerhalb eines definierten Zeitfensters, in welchem die Amplitude des Hauptfeldes einer definierten Zeitfunktion folgt. Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens sowie ein Probenkopf, der speziell für das beschriebene Verfahren geeignet ist.

10